



TITLE:

Studies on the Thermal Unimolecular
Reaction of Thionocarbamate and its
Related Compounds(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Miyazaki, Koshin

CITATION:

Miyazaki, Koshin. Studies on the Thermal Unimolecular Reaction of Thionocarbamate and its Related Compounds. 京都大学, 1969, 理学博士

ISSUE DATE:

1969-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213125>

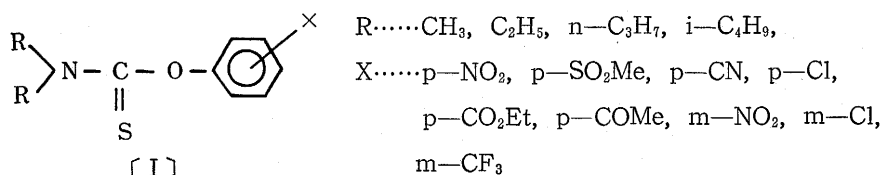
RIGHT:

氏 名	宮 崎 幸 信 みや ざき こう しん
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 263 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 44 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Studies on the Thermal Unimolecular Reaction of Thionocarbamate and its Related Compounds (チオノカルバミン酸エステルとその関連化合物の一分子的熱反応に関する研究)
論 文 調 査 委 員	(主 査) 教授 後藤良造 教授 国近三吾 教授 大杉治郎 教授 加治有恒

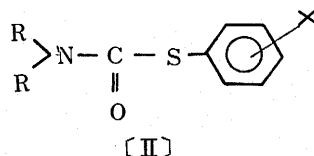
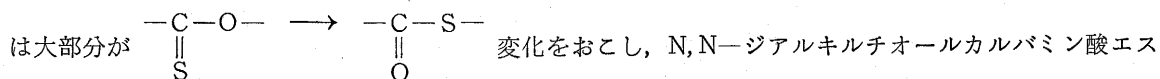
論 文 内 容 の 要 旨

申請者宮崎幸信の主論文は、3部から成っている。

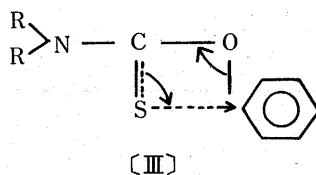
第1部においては、N,N-ジアルキルチオノカルバミン酸アリールエステル類の熱転位機構が検討され



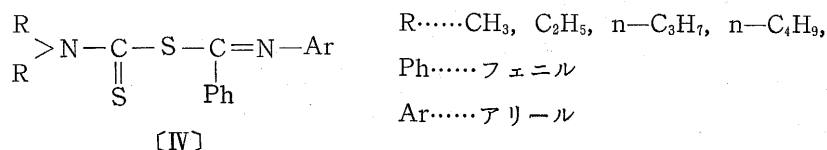
ている。申請者は、上記化合物〔I〕の化学的性質を研究中に〔I〕は高温度に保たれると、1部分または大部分が



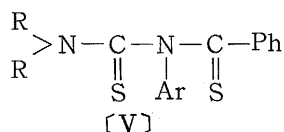
1次反応であることを証し、さらにその反応速度についてハメット則を駆使して、転位速度におよぼすベンゼン核上の置換基効果を調べ、電子吸引性基の存在によって直線的に上昇することを明示している。その他2つの交叉反応を試み、本反応が分子間の場合に予期される交叉化合物の生成しないことを認め、したがって、この反応は明らかに分子内反応であることを確認している。以上の見地から、転位の分子内機構としてイオウ原子がベンゼン核の1位を求核攻撃する次式に示すような四員環の中間構造〔III〕を新しく提晶している。



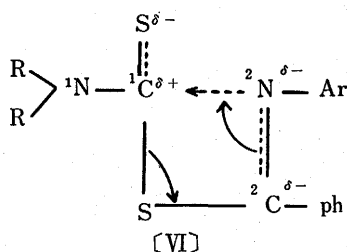
第2部においては、各種のジチオカルバミン酸—イミド酸無水物の熱転位をとり扱っている。すなわち、N, N—ジアルキルジチオカルバミン酸—N—アリーールベンツイミド酸無水物〔Ⅳ〕のo—ジクロロベンゼン溶液を100℃に加温すると、一定時間後にN, N—ジアルキルチオカルバモイル基がイミドカルボニル基の窒素原子へ



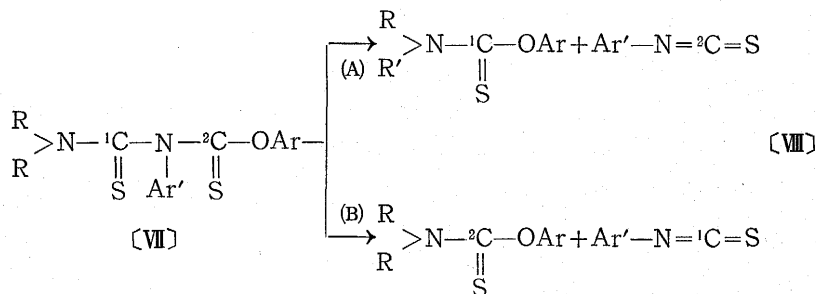
移る反応がおこり、1,1—ジアルキル—3—アリーール—3—チオベンゾイル—チオ尿素〔Ⅴ〕が生成することをクロマトグラフィーを巧みに利用して見出し、さらに

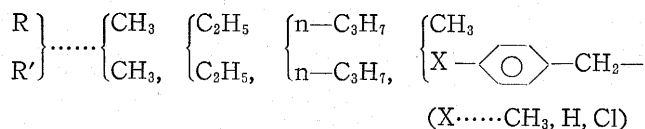


光電比色法で反応速度を追跡した結果、この転位は〔Ⅳ〕 \rightleftharpoons 〔Ⅴ〕のように可逆的であることをも明らかにし、第1部と類似の次のような新しい四員環の中間構造をとる分子内機構〔Ⅵ〕を提唱している。

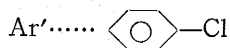


第3部においては、1,1—ジ置換—3—アリーール—3—アリロキシチオカルボニル—チオ尿素類〔Ⅶ〕の熱分解が検討されている。この熱分解には次式〔Ⅷ〕に示すように2つの経路（A, B）が考えられる。申請者は、この機構を決定するために、 ^{14}C 放射性同位元素を ^2C 原子にラベルした〔Ⅶ〕を合成し、これを

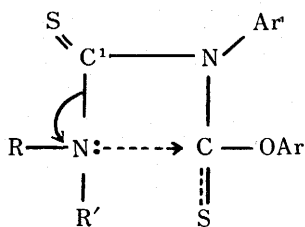




Ar.....フェニル, 4-トリール



熱分解して ^{14}C の追跡の結果, (B)の分解機構にしたがうことを確認している。この分解がすべて1次であること, 速度定数が $R=\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > n\text{-C}_3\text{H}_7$ の順に大であること, を明らかにし, また交叉熱分解さらにラジカル捕捉剤による実験などを行なって, 分子内機構であることを確かめている。以上の実験結果から〔IX〕式に示すような, 前2者と類型の四員環の中間構造〔IX〕を熱分解機構の中に新しくとり入れている。



〔IX〕

参考論文の6編中, その1は主論文の第3部の先駆をなすもので, N-アリアルールチオールイミド炭酸 S-(N, N-ジメチル)チオカルバモイル-O-アリアルールエステルが温度によって容易に 1,1-ジメチル-3-アリアルール-3-アリアルールオキシチオカルボニルチオ尿素へ転位することを見出したものであり, その2はモノチオフタル酸イミドや 3,4-ジヒドロ-2H-1,3-ベンゾオキサジン-2-チオン-4-オンのようにカルボニル基とチオカルボニル基とはさまれた環状イミド化合物のメチル化反応を行なったものである。残りのその3からその6までは, アルキルジチオカーバメイト, アリアルチオカーバメイト, ナフチル-N-メチル-N-アリアルチオカーバメイト, および 1,2,4-チアジアゾール環化合物の選択毒性に関する研究である。

論文審査の結果の要旨

チオカルバモイル基を有する化合物に関する研究報告は比較的少なく, 特にその熱的性質に関してはほとんど知見が得られていない。申請者はチオノカルバミン酸エステルとその関連化合物約20数種類を合成して, これらについて熱転位および熱分解の機構を検討している。

主論文第1部では, ベンゼン核に対するイオウ化合物の分子内求核反応を, 第2部では, チオカルバモイル基のイミドカルボニル基の窒素原子への転位機構を, また第3部では, 熱分解機構を, ハメット則, クロマトグラフィー, 光電比色法および放射性同位元素 ^{14}C などを巧みに使用して, それぞれ詳細に検討し, 興味のある転位反応および分解機構を見出し成果をあげている。また, それに付随して生成してくる数種の興味あるイオウ化合物を確認し, さらに反応の機構として, 四員環の中間構造がいずれの場合にも中

心となることを新しく提唱している。

これを要するに、申請者の主論文は、チオカルバモイル基を有する化合物の熱的性質、特にチオノカルバミン酸エステルとその関連化合物の一分子的熱反応に関して精細な検討を行ない重要な結論と新味のある数々の知見とを提出したものであって、有機化学における反応機構の分野の進歩に貢献するところが少ない。また、参考論文の6編は、いずれも興味深い成果をおさめている。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。